



Réunion Commission Corrosion à Haute Température du CEFRACOR

<http://cefracor-ht.u-clermont1.fr/index.html>

Jeudi 11 décembre 2014,

Maison de la chimie salle 354

Nous vous proposons une réunion plénière d'une journée complète afin de consacrer plus de temps aux échanges et aux présentations des activités menées dans chaque GT

Synthèse

La commission Corrosion à Haute température a tenu sa réunion plénière le 11 Décembre 2014. Le taux de participation était relativement élevé : environ 20 participants. Cette réunion a donné lieu à 6 exposés effectués respectivement par deux chercheurs industriels (APERAM R&D et SAFRAN) et quatre chercheurs universitaires dont un post-doctorant et une jeune Maître de Conférences : les discussions ont été abondantes et riches d'informations. Parmi ces présentations, cinq étaient de nature scientifique et animées par les groupes de travail « **Corrosion et Vieillessement des revêtements Haute Température** » et « **Jeunes chercheurs** ». Les orateurs étaient : Mme Damasse, Mrs. Bilhe, Portebois, Pascal, Denoirjean, Maurel.

La présentation des activités des divers groupes de travail a permis de souligner les trois points suivants :

- Au cours des 6 dernières années, l'action du **groupe normalisation** a conduit à l'élaboration de sept normes ;
- Le groupe « **corrosion chaude** » mène plusieurs actions collaboratives dans le cadre de projets ANR (SCAPAC, CINATRA), de thèses CIFRE (AREVA, ARCELOR), NEEDS (CEA, Universités de Lille et Nancy) ;
- Le groupe **formation continue** a contribué à la mise en place des deux Ecoles d'Eté qui se dérouleront en 2015 : « High Temperature Spring School » (du 16 au 20 novembre 2015) et une seconde consacrée à la thermodynamique par l'approche CALPHAD (du 6 au 10 juillet 2015 à Paris).

Le renouvellement du président et du secrétaire de la Commission Corrosion à Haute Température du CEFRACOR est évoqué : **l'appel à candidature est lancé et sera clos le 30 janvier 2015.**

Minutes de la Plénière du 11/12/2014

9h30 – 9h45 : Informations générales (J-M Brossard, M. Vilasi)

15 min

- Rappel sur l'accord existant entre le CEFRACOR et la revue Matériaux et Technique ». Discussion et proposition de publier à titre individuel et faisant apparaître l'appartenance au CEFRACOR. Proposition de publier un article sur les normes mises au point par un certain nombre de membres du CEFRACOR.
- Il est rappelé que les membres du CEFRACOR ont accès aux proceedings de EUROCORR en ligne sur le site du CEFRACOR
Air Liquide et APERAM demande à ce qu'on leur transmette le formulaire « laboratoire » pour qu'ils puissent également décrire les équipements, moyens d'essais et thématiques de recherches de leur centre de recherche (*Template disponible en pièce jointe [00_.....]*) et que cela puisse apparaître sur la carte de France des

partenaires de la commission accessible en ligne sur le site de la commission (à transmettre à H. Buscaïl)

- **Renouvellement du bureau de la commission (Président / Secrétaire)**

Depuis la relance de cette commission en 2006, le bureau est renouvelé régulièrement à une fréquence de 2 ou 3 ans afin de permettre le renouveau dans l'animation, d'élargir le réseau des participants en cherchant toujours à intégrer plus de partenaires industriels et de garantir un taux de participation élevée aux réunions plénières et de GT.

Jean-Michel Brossard propose de renouveler le président et le secrétaire actuels de la commission. Ceux-ci ont assumé ces fonctions durant 3 années et leur renouvellement est souhaité afin de donner de nouvelles impulsions et orientations à la commission.

Le prochain Conseil Scientifique du CEFRACOR, qui valident la proposition de bureau soumise par le bureau sortant, devrait se réunir en Juin 2015 par conséquent il faut préparer cette transition dès maintenant. Les missions à assumer ne sont pas chronophage en tant que tel mais nécessitent toutefois de l'investissement, du dynamisme pour animer ce réseau d'expert et lui donner la lisibilité qu'il mérite.

Les membres de la commission qui seraient intéressés pour remplir ces missions sont invités à faire acte de candidature en envoyant un mail à M. Vilasi et J.M Brossard avant le 30 Janvier 2015.

9h45 – 10h50 : Présentation Industrielle

65 min

J.M. DAMASSE (Aperam Isbergues / centre de recherche)

40 min

Présentation disponible en pièce jointe [01_.....]

APERAM dispose de 3 centres de recherche :

- Centre de recherche pour les INOX [Isbergues - dans le nord de la France]
- Centre de recherche pour les aciers au Si [Timoteo au Brésil]
- Centre de recherche pour les alliages base Ni [Imphy en France]

Le centre de recherche de Isbergues comprend 80 personnes et couvre 4 expertises :

- Métallurgie / Soudure
- Corrosion /Surface (corrosion, bio-adhésion, nouvelles fonctionnalités des surfaces)
- Solution aciers inoxydables (automobile, industrie...)
- Procédé et support technique aux unités de production (laminage, simulation de procédé...)

Le centre de recherche inclut des problématiques liées aux applications dans le domaine alimentaire (formation de biofilm, bio corrosion...) et dispose donc d'un laboratoire de microbiologie de type 2

Le centre de recherche est également centre de formation notamment pour tout ce qui concerne les méthodes de soudage adapté aux nouveaux aciers développés (duplex, super duplex, inox...)

Le centre de Recherche et Isbergues dispose de nombreux équipements de caractérisation (MEB FEG, EBSD, Goniomètre - Mouillabilité) et d'essais de pointe (Essais Mécanique, essais de corrosion à chaud isotherme et cyclique...), qui en fait l'un des plus grands centres de recherche sur les inox au Monde.

Dans le domaine de la corrosion le centre R&D de Isbergues a établi un partenariat long terme avec le SIMAP dans les domaines de Haute et Basse températures. Beaucoup de travaux sont réalisés pour l'automobile (ex : corrosion sous contrainte, Fatigue thermique, Mouillabilité. Etc)

Deux cas d'étude sont présentés plus spécifiquement pour illustrer les compétences mises en œuvre chez APERAM R&D :

- Cas des pots d'échappement
 - o Ils sont en INOX actuellement. Partie chaude 700°C au niveau du collecteur et froide 100/150°C.
Cas de corrosion SCR (réduction catalytique des NO_x) dans les parties chaudes à 600°C-700°C. Ces phénomènes sont étudiés par une méthode d'essai de corrosion de type Dip-Dry test.
A froid, il y a des piqûres rouilles qui ne se propagent pas mais mauvais aspect => **besoin de revêtements** à finalité domestique.
- Cas des piles à H₂ SOFC – HT.
APERAM réalise des plaques avec des alliages contenant Mn et forcément Cr. Les cas présentés portent sur l'influence du fini de surface sur les mécanismes d'oxydation du K41 pour application interconnecteur dans les SOFC et EHT

En conclusion JM Damasse rappelle **l'importance et le besoin de former des jeunes scientifiques plutôt que des managers et des gestionnaires.**

P. BILHE (SNECMA) Application des barrières thermiques dans le groupe SAFRAN aujourd'hui et demain 25min

Présentation disponible en pièce jointe [02_.....]

Dans l'aéronautique l'augmentation des rendements des moteurs impose une augmentation régulière des températures de fonctionnement parties chaudes et conduit par conséquent à une diminution de la durée de vie des composants. Le record est détenu par un moteur CFM qui a duré 40 ans sous l'aile.

L'exposé présenté porte sur la problématique de corrosion par les dépôts de type CMAS (CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂) des systèmes « superalliage base Ni / sous couche MCrAlY / Barrière thermique YSZ (ZrO₂-Y₂O₃) à structure lamellaire par APS ou à structure colonnaire par EB-PVD.

Les barrières thermiques YSZ à structure colonnaire (EB-PVD) présente une meilleure résistance à la dilatation thermique. La fabrication de BT par EB-PVD a un rendement de 5%.

Les revêtements de barrière thermique (ZrO₂-Y₂O₃) recouvrent différentes zones chaudes d'un moteur :

- ✓ Chambre de combustion
- ✓ Admission / distribution
- ✓ Aubes mobiles (40 000 tours minutes).

Dans le cas de la corrosion par les CMAS différents facteurs clés doivent être considérés :

- ✓ La thermodynamique associée à la chimie des dépôts de CMAS pouvant également contenir des alcalins (Na, Cl) et/ou des sulfates fondus. Les composés eutectiques formés peuvent alors s'infiltrer au sein de la structure colonnaire de la BT. La pollution des villes peut modifier cette chimie et augmenter les risques ou la cinétique de corrosion.
- ✓ La viscosité du dépôt peut également être clé dans le phénomène de corrosion sachant que les pièces peuvent être mobiles.
- ✓ Enfin la basicité et la fugacité du verre CMAS présent peut modifier les mécanismes de corrosion

Les solutions envisagées pour lutter contre les problèmes de corrosion par les CMAS portent sur le développement de nouvelles formulations de revêtement (pyrochlore, dopage RE, Gd...) , de nouveaux procédés de mise en œuvre et une optimisation de la structure des BT.

Ces deux présentations ont donné lieu à de nombreux échanges entre les participants.

11h40 – 12h00 : GT5 Formation Continue

15 min

Animateur : C. Desgranges

Présentation disponible en pièce jointe [03_.....]

Le groupe **formation continue** a contribué à la mise en place des deux Ecoles d'Eté qui se dérouleront en 2015 :

- « High Temperature Spring School 3rd Edition » du **16 au 20 novembre 2015** – lieu en négociation
- Thermodynamique par l'approche CALPHAD du **6 au 10 juillet 2015 à Paris**.

Pour mémoire la 2nd édition de la formation **Continue** « High Temperature Spring School » était co-organisée INPToulouse-CIRIMAT-CEA et s'est déroulé du 12 au 16 mai 2014 – Biarritz. 34 participants dont 14 industriels (Areva, Safran, Snecma, Vallourec, Haynes, Total, Renault, Fives Cryo, ...) étaient réunis pendant une semaine pour suivre les cours en anglais dispensés le matin par 3 intervenants de renommée internationale et participer aux workshops sur thématique « industriel » en anglais l'après-midi.

Appel à idées : faire remonter les besoins pour faire évoluer les formations.

Activités au sein des Groupes de Travail

12h00-12h30 : GT6 Jeune Chercheurs

Animateur : A. Rouaix Van de Put

- **Léo PORTEBOIS (IJL)** : Développement de matériaux réfractaires pour applications turbines aéronautiques : Étude des effets microstructuraux sur le comportement en oxydation des alliages Nbss-Nb5Si3 et optimisation des solutions de protection associées 30 min.

Présentation disponible en pièce jointe [04_.....]

La présentation fait le point sur le développement de revêtements pour alliages composites de Nb. Ceux ont des propriétés mécaniques compatibles avec une exploitation industrielle mais ils sont trop sensibles à l'oxydation entre 800°C et 1300°C, d'où la nécessité de développer des revêtements

Pause déjeuner

14h15 – 14h30: GT1 : Normalisation

15 min.

Animateur(s) : à désigner

Désignation d'un nouvel animateur pour le GT1

Actualité sur le projet de norme sur le suivi en continue de la corrosion HT

Pierre Le Parloeur, ancien animateur de ce GT est à la retraite aujourd'hui. Il est nécessaire de désigner un nouvel animateur. Il y a 6 ans, il n'y avait pas de normes et depuis il y en a 7 auxquels les membres de la commission CHGT&P du CEFACOR ont participé à l'élaboration. Un tableau rappelant ces différentes normes est présenté en **annexe I**.

Le débat aujourd'hui est concentré sur :

- la norme concernant la corrosion par les milieux fondus en conditions dynamiques qui reste trop générale et laisse trop de place à l'incertitude selon certains spécialistes Français (*pièce jointe 05_.....*).
- la norme autour des essais thermogravimétrique d'oxydation isotherme et cyclique porté par la France est maintenant dans le format adéquat (anglais, charte ISO, vocabulaire semblable aux autres normes du domaine) et devrait être prochainement proposé par ISO TC156/ WG13 comme NWIP (*pièce jointe 06_...*).

La prochaine réunion ISO TC156/ WG13 aura lieu le 18 Décembre 2014 à Frankfurt. Daniel Monceau représentera le CEFRACOR et la commission à cette réunion et présentera les commentaires de la France concernant le projet de norme de corrosion par les sels fondus en conditions dynamique et assurera la promotion du projet de norme d'essais thermogravimétrique.

Ce GT reste à la recherche d'un animateur (candidature par mail), en attendant la désignation d'une nouvel animateur D. Monceau maintient son implication dans ce GT notamment au travers des réunions AFNOR et ISO.

14h30 – 14h50 : GT2 : Hot corrosion : M. Vilasi

20 min.

Les actions annoncé au mois de Juin 2014 se poursuivent avec notamment deux boursiers CIFRE (E. Schmucker sur le thème « Ni30Cr corrodé par les verres de vitrification des déchets nucléaires » et Jahnn WIENCKE sur le thème « réduction des oxydes de fer par électrolyse visant à produire du fer » et un Post-Doc Léo Portebois sur le thème « corrosion par CMAS des céramiques eutectiques »).

Il est prévu de faire une réunion sur l'oxydation des alliages Ni30Cr et corrosion Verre en Janvier 2015. Une invitation sera lancée auprès des chercheurs du CEFRACOR qui seraient intéressés par cette étude, notamment le partenaire de St Gobain Recherche.

14h50 – 15h20 : GT3 Techniques et essais in-situ

30 min.

Animateur : V. Péres

Céline PASCAL (SIMAP) : **Projet PICS** (SIMAP, CIRIMAT, Ugitech, Université de Sibérie) : Comparaison de différentes méthodes de mesure d'adhérence de couches d'oxyde thermiques par traction ou flexion sous meb, ATG cyclique, scratch test...
Présentation disponible en pièce jointe [07_.....]

Cet exposé porte sur l'influence de la teneur en soufre d'aciers austénitiques sur l'adhérence des couches d'oxyde thermiques. Deux aciers inoxydables sont étudiés (304L et 303) pour leur différence de teneur en S, les autres éléments d'alliages étant présents en quantité équivalente. Ces matériaux sont oxydés à 1000°C sous air synthétique en conditions cycliques (cycle de 180min avec palier de 60min à l'isotherme) et testé mécaniquement après oxydation 50h à 1000°C (traction sous MEB) pour qualifier l'adhérence des couches d'oxyde (variation de masse nette, écaillage, fissuration).

Un effet négatif du soufre est mis en évidence par une augmentation de la cinétique d'oxydation cyclique et par la diminution des propriétés mécanique de la couche d'oxyde mais cela n'est pas dû à la ségrégation du S à l'interface métal/oxyde. En revanche en effet du soufre sur la microstructure des couches d'oxyde a été mis en évidence et expliqués par un mécanisme diffusionnel (microstructure multi-couches). Le Cr est piégé dans les oxysulfures riches en Cr, Mn, Si. Cette modification de

microstructure des couches d'oxydes due au S expliquerait la diminution des propriétés mécaniques des couches d'oxyde.

15h20 – 16h30 : GT8 Corrosion et Vieillessement des revêtements Haute

Température

70 min

Animateurs : S. Mathieu / F. Rébillat

A. DENOIRJEAN (Centre Europeen de la céramique) : Procédé d'assemblage haute température : liaison céramométallique par oxydation contrôlée, projection thermique, rechargement (S Valette, P Lefort, A Denoirjean) 30 min

Présentation disponible en pièce jointe [08_.....]

Présentation sur les procédés d'élaboration des revêtements par projection Plasma et dépôt PVD assisté par plasma.

La fabrication de revêtement NiCrAlY par projection est présentée avec des résultats de simulation du comportement dynamique du plasma et des analyses métallographiques des états d'oxydation au niveau des splats en fonction des conditions de plasma.

Plasma d'arc transféré ($T > 10000^{\circ}\text{C}$) pour faire du rechargement des pièces métalliques qui s'usent et se corrodent.

Vincent MAUREL (ENSMP) : Élaboration, caractérisation et modélisation de la durée de vie des revêtements pour aubes de turbine 30 min

Présentation disponible en pièce jointe [09_.....]

Ces travaux portent sur les dommages des revêtements céramiques pour l'aéronautique : BT et Bond coat.

L'adhésion à l'interface Bond Coat oxyde (Al_2O_3) est caractérisée par une technique de choc Laser et complétée par d'autres techniques plus classiques. La possibilité d'utiliser cette technique pour en faire une technique non destructive de caractérisation de la décohésion peut être envisagée. Cela peut être fait en température. Il faut alors remplacer l'eau par un scotch ou un verre spéciale

Autres travaux cités :

- Laminographie pour l'observation in situ (ESRF ID15 – ID 19) : travail de thèse présenté à Paris Jeudi 18 Décembre 2014.
- Fatigue mécano-thermique : P Sallot 2012

L'objectif est de développer des modèles permettant d'aboutir à la prévision de la durée de vie avant l'écaillage et de prévoir l'évolution de l'adhésion en fonction du temps d'oxydation.

16h30-16h35 : Bilan sur les projets ANR, Europe, etc...AAP en cours ?

5 min.

NON traité

16h35-16h40 : Informations sur les Congrès 2015

5 min.

- ✓ Pôle de compétitivité Axelera – Journée « Analyse industrielle » sur le Monitoring de la corrosion Lyon 26-27 janvier
- ✓ 46ème Journées d'Etudes sur la Cinétique Hétérogène (JECH) - 2 et 3 Avril 2015 à Grenoble – **A NE PAS MANQUER !**
- ✓ Eurocorr 2016 en France – Montpellier
- ✓ EFC Workshop – 28-30 Octobre - Frankfurt – Deadline abstract 20 avril 2015
- ✓ HT Spring School – 16-20 Novembre 2015
- ✓ Embiez 2016 (Avis au sponsor)

16h45-16h45 : Questions diverses

5 min.

- Validation de la date de la prochaine réunion : **03 juin 2015**

Annexe I - GT1 – Normalisation / Bilan des normes ISO de corrosion HT

NF ISO 21608 Mai 2012

Corrosion des métaux et alliages - Méthode d'essai pour les essais d'oxydation en exposition isotherme des matériaux métalliques dans des environnements corrosifs à haute température

<http://www.boutique.afnor.org/norme/nf-iso-21608/corrosion-des-metaux-et-alliages-methode-d-essai-pour-les-essais-d-oxydation-en-exposition-isotherme-des-materiaux-metalliques-dans-des-environnements-corrosifs-a-haute-temperature/article/673814/fa152773>

ISO 26146:2012

Corrosion of metals and alloys -- Method for metallographic examination of samples after exposure to high-temperature corrosive environments

http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=54021

ISO/FDIS 17245

Corrosion des métaux et alliages -- Méthode d'essai pour essais de corrosion à haute température de matériaux métalliques par immersion dans le sel fondu ou autres liquides dans des conditions statiques

http://www.iso.org/iso/fr/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=59473

ISO/FDIS 17224

Corrosion des métaux et alliages -- Méthode d'essai pour essais de corrosion à haute température de matériaux métalliques par application d'un dépôt de sel, de cendres ou d'autres substances

http://www.iso.org/iso/fr/catalogue_detail.htm?csnumber=59451

ISO/FDIS 17248

Corrosion des métaux et alliages -- Méthode d'essai pour essais de corrosion à haute température de matériaux métalliques par enfouissement dans du sel, des cendres ou d'autres solides

http://www.iso.org/iso/fr/catalogue_detail.htm?csnumber=59474

En cours de discussion (en pièce jointe)

- ✓ Corrosion of Metals and Alloys – test method for high temperature corrosion testing of metallic materials by thermogravimetry under isothermal or cyclic conditions
- ✓ Corrosion of Metals and Alloys — Test method for high-temperature corrosion testing of metallic materials by immersing in molten salt or other liquids under dynamic conditions

Prochaine reunion ISO TC156/WG13 - **Thursday, 18 December 2014, 09:00 – 17:00 in Frankfurt am Main (Germany)**

Annexe II – Liste des participants

Participants	Entité	Mail
Jean-Michel DAMASSE	APERAM	jean-michel.damasse@aperam.com
Clara DESGRANGESs	CEA	clara.desgranges@cea.fr
Valérie PARRY	SIMAP	valerie.parry@grenoble-inp.fr
Céline PASCAL	SIMAP	celine.pascal@grenoble-inp.fr
Pascal BILHE	SNECMA	pascal.bilhe@sncma.fr
Sébastien DOUBLET	Air Liquide	sebastien.doublet@airliquide.com
Cyril CONDOLF	Saint Gobain Recherche	cyril.condolf@saint-gobain.com
Christophe ISSARTEL	LVEEM	christophe.issartel@udmail.fr
Eric SCHMUCKER	IJL (Doctorant)	eric.schmucker@univ-lorraine.fr
Léo PORTEBOIS	IJL (Post-Doc)	leo.portebois@univ-lorraine.fr
Vincent MAUREL	CdM Mines Paris	vincent.maurel@mines-paristech.fr
Patrick MASSET	Fraunhofer UMSICHT	patrick.masset@umsicht.fraunhofer.de
Alain DENOIRJEAN	Centre Européen de la Céramique	alain.denoirjean@unilim.fr
Jean-Michel BROSSARD	Veolia Recherche & innovation	jean-michel.brossard@veolia.com
Michel VILASI	IJL	Michel.Vilasi@ijl.nancy-universite.fr
Jérôme FAVERGEON	UTC	jerome.favergeon@utc.fr